

УДК 681.7.036

PACS 42.82.Et, 77.84.Ek

Оценка применимости кристаллов ниобата лития Z-среза с заданным распределением примесей для изготовления протонообменных волноводов

А. В. Сосунов¹, С. С. Мушинский², Р. С. Пономарев¹, А. Б. Волынцев¹,
В.В. Галуцкий³, С.А. Шмаргилов³

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет,
614990, Пермь, ул. Букирева, 15
email: alexeisosunov@gmail.com

²ПАО Пермская научно-производственная приборостроительная компания,
614990, Пермь, ул. 25 Октября, 106

³Кубанский государственный университет, 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, 149

Методами оптической, лазерной и электронной микроскопии проведен сравнительный анализ структурных особенностей приповерхностных слоёв монокристаллических пластин ниобата лития с заданным распределением примесей производства Кубанского госуниверситета и Crystal Technology (США). Методом модовой спектроскопии сделан сравнительный анализ характеристик (приращение показателя преломления и глубина) планарных протонообменных волноводов. Показано, что состояние приповерхностных слоёв исследуемых монокристаллических пластин ниобата лития с заданным распределением примесей по его длине существенно отличается от качества пластин производства Crystal Technology. Исследуемые образцы ниобата лития с заданным распределением примесей по его длине содержат множество царапин и точек на поверхности, а также дефектный приповерхностный слой глубиной 15 мкм, что значительно уступает характеристикам образцов производства Crystal Technology. Однако характеристики сформированных планарных протонообменных волноводов на кристаллах обоих производителей по своим значениям очень близки друг к другу, что дает возможность применения указанных кристаллов при производстве интегрально-оптических схем при условии повышении качества обработки их поверхности.

Ключевые слова: ниобат лития; волновод; приповерхностный слой; излом; показатель преломления; шероховатость

Поступила в редакцию 11.07.2017; принята к опубликованию 01.08.2017

Evaluation of applicability of lithium niobate crystals Z-cut with predetermined impurity distribution for manufacturing of proton-exchanged waveguides

A. V. Sosunov¹, S. S. Mushinsky², R. S. Ponomarev¹, A. B. Volyntsev¹, V. V. Galutskiy³,
S. A. Shmargilov³

¹Perm State University, Bukirev st., 15, 614990, Perm
email: alexeisosunov@gmail.com

²Perm Scientific Industrial Instrument-Making Company, 25 October st., 106, 614990, Perm

³Kuban State University, Krasnodar, Stavropol'skaya Str., 149

Different methods (optical, laser, and electron microscopy) used to compare of the structural features of the near-surface layers of single-crystal lithium niobate plates with a predetermined distribution of impurities along its length and lithium niobate from Crystal Technology (USA). Investigation of optical characteristics (refractive index and depth of planar waveguide) was performed using the method of mode spectroscopy, and also the obtained characteristics were compared with the parameters sample of Crystal Technology. It is shown that the characteristics of planar proton-exchange waveguides are very similar in their values to each other. However, the state of the near-surface layers of the investigated single-crystal lithium niobate plates with a predetermined distribution of impurities along its length is significantly different from the quality of the plates produced by Crystal Technology. The investigated samples of lithium niobate with a predetermined distribution of impurities along its length contain many scratches and points defects on the surface, as well as defective near-surface layer with a depth of 15 μm , which is significantly worse than sample produced by Crystal Technology. It is impossible to use such lithium niobate plates in the manufacture of integral optics elements (channel waveguides, electrodes). Multiple surface defects will significantly reduce the quality of structures, up to their complete rejection.

Keywords: lithium niobate; waveguide; sublayer; fracture; refractive index; roughness

Received 11.07.2017; accepted 01.08.2017

doi: 10.17072/1994-3598-2017-2-69-74

1. Введение

Ниобат лития (НЛ) обладает привлекательными свойствами, такими как широкое окно прозрачности, высокие нелинейные и электрооптические коэффициенты, аномально высокая температура Кюри. Материал с такими характеристиками очень интересен для фотонных интегральных устройств и систем на их основе [1].

Известно, что после полировки пластин НЛ образуются приповерхностные слои с повышенной концентрацией дефектов, в том числе дислокаций [2 - 4]. Структура и свойства этих приповерхностных слоев существенно отличаются от структуры и свойств остального материала [5].

Увеличение концентрации дефектов в области, где создают протонообменные волноводы, является важным с точки зрения подвижности ионов H^+ . В кристаллах с повышенной дефектностью поверхностного слоя протонный обмен должен происходить более интенсивно, с образованием фаз с высоким содержанием ионов H^+ , отличающихся от исходного кристалла, как по параметру решетки, так и по типу симметрии. Образование таких фаз во многих случаях является нежелательным, так как приводит к уменьшению электрооптических коэффициентов [6]. Кроме того, указанные фазы являются неравновесными и требуют проведения длительного отжига для стабилизации структуры кристалла.

В работах [7, 8] отмечено, что наличие большого числа дефектов и царапин на поверхности пластин НЛ будет влиять не только на качество фотолитографической маски при создании элементов интегральной оптики, но и на характеристики протонообменных волноводов. Дефекты фотолитографической маски приводят к повышению шероховатости боковых стенок волноводов, что обуславливает заметное увеличение оптических потерь.

Целью данной работы являются исследование структурных особенностей приповерхностных слоев монокристаллических пластин НЛ Z-среза с заданным распределением примесей, а также оценка их применимости для создания протонообменных волноводов.

2. Методы исследования

Исследуемые образцы представляли собой пластины стехиометрического НЛ Z-среза толщиной 3 мм и диаметром 2.5 см, выращенные модифицированным методом Чохральского в рамках гранта РФФИ номер 16-48-230209 «Исследование мультифункциональных логических элементов на градиентных PPLN». Модификация метода заключалась в том, что вытягивание монокристалла НЛ из расплава происходило с заданной концентрацией основных компонентов в тигле. Подробно данная методика выращивания кристаллов НЛ описана в патенте [9].

Оптические измерения поверхности образцов НЛ проводились с помощью микроскопа Olympus MX61 при увеличении $50\times$ с использованием метода темного поля в поляризованном излучении со временем экспозиции 200 мс.

Рельеф поверхности НЛ изучали с помощью лазерного модуляционно-интерференционного микроскопа МИМ-340 фирмы Швабе с разрешением 0.1 нм по вертикали и 10–100 нм в плоскости объекта. Длина волны излучения лазера составляла 405 нм.

Структуру приповерхностных слоёв образцов НЛ исследовали следующим образом. Сначала толщину образцов вручную доводили до 1 мм с помощью наждачной бумаги. Далее проводили царапину с помощью алмазного индентора, и образцы ломали вручную вдоль сделанной царапины. Электронно-микроскопические исследования проводили с помощью микроскопа Hitachi S3400N. Снимки были получены в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 20 кВ. Исследовалась сторона излома, противоположная той, на которой проводилась царапина.

Протонный обмен (ПО) производили в закрытом реакторе при следующих параметрах: нагрев до 190 °С с последующей выдержкой в течение 124 минут при данной температуре. После протонного обмена образцы подвергались отжигу по следующей схеме: нагрев до 350 °С с выдержкой 308 минут и последующим охлаждением в печи. Глубину волновода и его приращение показателя преломления определяли с помощью метода призмного ввода, измеряя эффективные показатели преломления волноводных мод на длине волны $\lambda = 0.633$ мкм.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Результаты оптической микроскопии представлены на рис. 1, 2. Качество поверхности исследуемого образца НЛ (рис. 1) сравнивали с серийно производимым монокристаллом НЛ производства Crystal Technology (США) (рис. 2). Как видно из микрофотографии, на поверхности исследуемого образца содержится множество разнонаправленных царапин и точечных дефектов, распределенных по всей площади. В качестве точечных дефектов могут выступать оставшиеся после полировки частицы полирующего порошка. На поверхности образца производства Crystal Technology содержится незначительное количество точечных дефектов.

Сравнительный анализ рельефа поверхности показал, что шероховатость исследуемой пластины НЛ в 6 раз превышает значение для пластин Crystal Technology (табл. 1). Однако шероховатость образца Crystal Technology также незначительно превышает пороговое значение по своей величине.

Таблица 1. Сравнение качества поверхности пластин НЛ

Тип	Шероховатость, нм
Crystal Technology	0.9 ± 0.1
Исследуемый образец	6 ± 2
Паспортные данные Crystal Technology	≤ 0.7

Кроме этого, исследуемые пластины НЛ не удовлетворяют параметрам, требуемым для использования их при производстве элементов интегральной оптики (не более 10 царапин на 100 % площади поверхности).

Ввиду того, что протонообменные волноводы создают в приповерхностном слое, глубина которого не превышает обычно 10 мкм, необходимо провести исследование связи между структурой приповерхностных слоёв после излома и характеристиками оптических волноводов, получаемых в этих слоях (приращение показателя преломления, глубина волновода).

На рис. 3, 4 представлены результаты СЭМ образцов НЛ после излома.

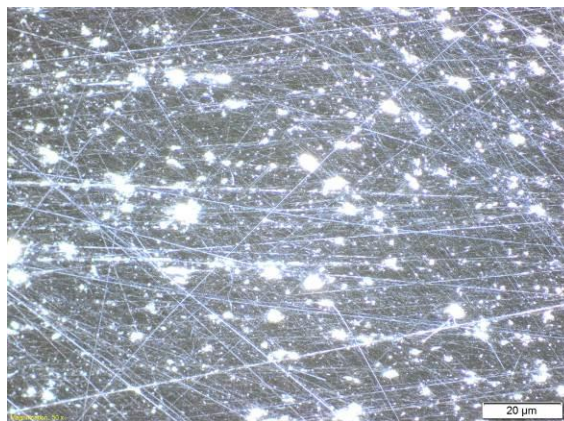


Рис. 1. Поверхность исследуемых образцов НЛ

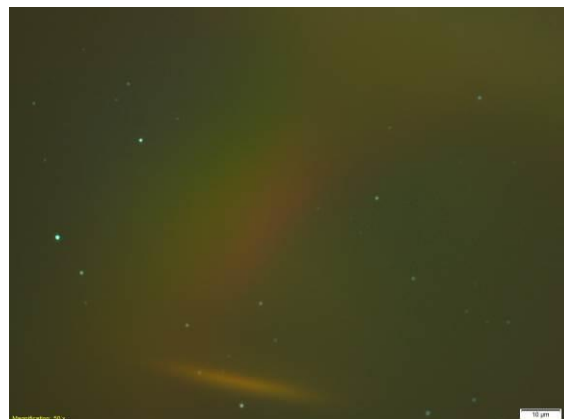


Рис. 2. Поверхность образцов НЛ производства Crystal Technology

Электронно-микроскопические исследования проводили на свежих сколах образцов монокристаллических пластин НЛ. Выбор именно такой

методики обусловлен тем, что свежий скол образца дает дополнительную информацию о состоянии материала, поскольку получается за счет движения трещины, обусловленного реальной дефектной структурой кристалла.

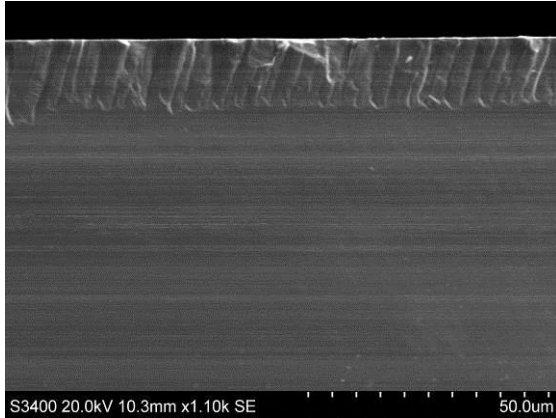


Рис. 3. Поперечное сечение исследуемого образца НЛ после излома

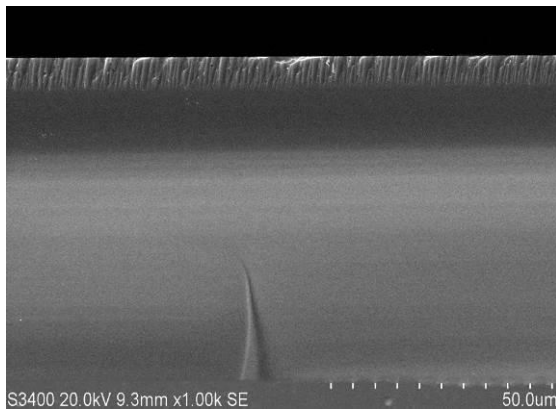


Рис. 4. Поперечное сечение образца Crystal Technology после излома

Движение трещины и образуемые в ходе ее движения структуры, несомненно, связаны с наличием в приповерхностном слое повышенной, по сравнению с объемом вещества, концентрации дефектов, в том числе повышенной плотностью дислокаций. Максимальная глубина залегания дефектного приповерхностного слоя для исследуемого образца составила около 20 мкм (рис. 3), а для образца производства Crystal Technology ~ 7 мкм (рис. 4). При этом толщина данного слоя для обоих производителей варьируется вдоль всего поперечного сечения пластины.

Результаты модовой спектроскопии ПОВолноводов представлены в табл. 2. Существенные отличия между исследуемым образцом НЛ и образцом производства Crystal Technology в качестве поверхности, структуре и глубине дефектного приповерхностного слоя незначительно сказываются на характеристиках планарных протонообменных слоев. Приращение показателя преломле-

ния образца Crystal Technology несущественно превышает значение того же параметра для исследуемого образца НЛ, а по глубине залегания (δ) они очень близки.

Таблица 2. Сравнение характеристик образцов НЛ после ПО

Тип	Δn_e	δ , мкм
Crystal Technology	$0,0258 \pm 0,0002$	4,73
Исследуемый образец	$0,0251 \pm 0,0002$	4,70

Объясняется этот факт тем, что визуально сетка дислокаций образца Crystal Technology гуще, чем для исследуемого образца, и концентрация протонов незначительно может увеличиваться в ходе процесса ПО.

4. Заключение

Проведен сравнительный анализ характеристик протонообменных волноводов (приращение показателя преломления и глубина волновода) исследуемых образцов НЛ с заданным распределением примесей по его длине с серийно производимым монокристаллом производства Crystal Technology. В результате работы определено, что характеристики планарных волноводов, сформированных на поверхности исследованных образцов, практически совпадают.

Также изучены структурные особенности приповерхностных слоев исследуемых пластин НЛ (входной контроль) и проведен их сравнительный анализ с образцами Crystal Technology. Исследуемые образцы НЛ по структуре и качеству поверхности значительно уступают образцам Crystal Technology и в связи с наличием большого числа дефектов и царапин они не могут быть использованы для изготовления элементов интегральной оптики, так как это неизбежно будет приводить к низкому качеству канальных волноводов, обусловленному шероховатостью и неровностями боковых стенок. Однако усовершенствование качества полировки поверхности образцов позволит использовать их для изготовления чипов интегрально-оптических схем.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 17-43-590309)

Список литературы

1. Arizmendi L. Photonic applications of lithium niobate crystals // *Physica Status Solidi*. 2004. Vol. 201. № 2. P. 253–283.
2. Кострицкий С. М., Новомлинцев А. В. Композиционная неоднородность приповерхностных нарушенных слоев в монокристаллах LiNbO_3 // *Физика твердого тела*. 1996. Т. 38. № 5. С. 1614–1616.

3. Galinetto P., Marinone M., Grando D., Samoggia G., Caccavale F., Morbiato A., Musolino M. Micro-Raman analysis on LiNbO₃ substrates and surfaces: Compositional homogeneity and effects of etching and polishing processes on structural properties // *Optical Laser Engineering*. 2007. Vol. 45. P. 380–384.
4. Caccavale F., Morbiato A., Properzi M., Galinetto P., Marinone M., Samoggia G. MicroRaman investigation of optical quality lithium niobate wafers // *Proceedings SPIE*. 2004. Vol. 5451. P. 67–73.
5. Сосунов А. В., Пономарев Р. С., Юрьев В. А., Волынецев А. Б. Влияние структуры и механических свойств приповерхностного слоя монокристалла ниобата лития на процесс производства интегрально-оптических схем // *Автоматрия*. 2017. Т. 53. № 1. С. 100–106.
6. Méndez A., De La Paliza G., García-Cabañes A., Cabrera J. M. Comparison of the electro-optic coefficient r₃₃ in well-defined phases of proton exchanged LiNbO₃ waveguides // *Applied Physics B*. 2001. Vol. 73. P. 485–488.
7. Sosunov A. V., Ponomarev R. S., Mushinsky S. S., Minkin A. M., Volyntsev A. B. Influence of lithium niobate sublayer structure to refractive index of optical waveguides // *Ferroelectrics*. 2016. Vol. 494 (1). P. 131–137.
8. Salgaeva U. O., Mushinsky S. S., Volyntsev A. B., Azanova I. S., Shevtsov D. I. Effect of pre-annealing process on the surface roughness of ridge waveguides formed with wet etching of Z-cut LiNbO₃ // *Ferroelectrics*. 2016. Vol. 496 (1). P. 143–148.
9. Галуцкий В. В., Строганова С. Е. Патент РФ № 2402646. Способ выращивания монокристаллов с заданным распределением примесей по его длине. Роспатент. 2010.
2. Kostricky C. M., Novomlincev A. B. Compositional heterogeneity of the surface damaged layers in single crystals LiNbO₃. *Solid state physics*. 1996, vol. 38, no. 5, pp. 1614–1616.
3. Galinetto P., Marinone M., Grando D., Samoggia G., Caccavale F., Morbiato A., Musolino M. Micro-Raman analysis on LiNbO₃ substrates and surfaces: Compositional homogeneity and effects of etching and polishing processes on structural properties. *Optical Laser Engineering*. 2007, vol. 45, pp. 380–384. DOI: 10.1016/j.optlaseng.2005.05.007
4. Caccavale F., Morbiato A., Properzi M., Galinetto P., Marinone M., Samoggia G. MicroRaman investigation of optical quality lithium niobate wafers. *Proceedings SPIE*, 2004, vol. 5451, pp. 67–73. DOI: 10.1117/12.545848
5. Sosunov A. V., Ponomarev R. S., Yuriev A. B., Volyntsev A. B. Effect of the structure and mechanical properties of the near-surface layer of lithium niobate single crystals on the manufacture of integrated optic circuits. *Optoelectronics, Instrumentation and Data Processing*. 2017, vol. 53, no. 1, pp. 82–87. DOI: 10.3103/S8756699017010125
6. Méndez A., De La Paliza G., García-Cabañes A., Cabrera, J.M. Comparison of the electro-optic coefficient r₃₃ in well-defined phases of proton exchanged LiNbO₃ waveguides. *Applied Physics B*. 2001, vol. 73, pp. 485–488. DOI: 10.1007/s003400100711
7. Sosunov A. V., Ponomarev R. S., Mushinsky S. S., Minkin A. M., Volyntsev A. B. Influence of lithium niobate sublayer structure to refractive index of optical waveguides. *Ferroelectrics*. 2016, vol. 494 (1), pp. 131–137. DOI: 10.1080/00150193.2016.1142333
8. Salgaeva U. O., Mushinsky S. S., Volyntsev A. B., Azanova I. S., Shevtsov D. I. Effect of pre-annealing process on the surface roughness of ridge waveguides formed with wet etching of Z-cut LiNbO₃. *Ferroelectrics*. 2016, vol. 496 (1), pp. 143–148. DOI: 10.1080/00150193.2016.1155399
9. Galutskiy V. V., Stroganov E. V. Patent N. 2402646. Rospatent, 2010.

References

1. Arizmendi L. Photonic applications of lithium niobate crystals. *Physica Status Solidi*. 2004, vol. 201, no. 2, pp. 253–283. DOI: 10.1002/pssa.200303911

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Сосунов А. В., Мушинский С. С., Пономарев Р. С., Волынецев А. Б., Галуцкий В. В., Шмаргилов С. А. Оценка применимости кристаллов ниобата лития Z-среза с заданным распределением примесей для изготовления протонообменных волноводов // *Вестник Пермского университета. Физика*. 2017. № 2 (36). С. 69–74. doi: 10.17072/1994-3598-2017-2-69-74

Please cite this article in English as:

Sosunov A. V., Mushinsky S. S., Ponomarev R. S., Volyntsev A. B., Galutskiy V. V., Shmargilov S. A. Evaluation of applicability of lithium niobate crystals Z-cut with predetermined impurity distribution for manufacturing of proton-exchanged waveguides. *Bulletin of Perm University. Physics*, 2017, no. 2 (36), pp. 69–74. doi: 10.17072/1994-3598-2017-2-69-74